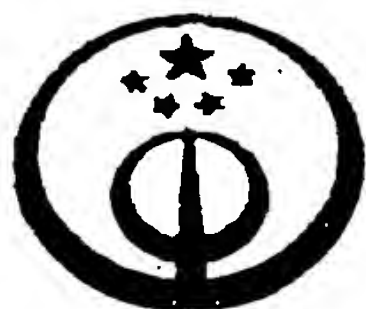


Abstract of CN1062917 (D₁)

This rare-earth fluorescent compound contains at least beta-diketone complex of europium, phosphorous compound and high polymer. Under the radiation of ultraviolet ray or sunlight, it can emit red fluorescence with high luminous efficiency. Such compound has high heat and moisture resistances and may be widely used for different substances to improve the color level of their colours or to change their colour under the radiation of light.

[18] 中华人民共和国专利局

专利公开号 CN 1062917A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90110211.3

[51] Int.Cl³

C09K 9/00

[43] 公开日 1992 年 7 月 22 日

[22] 申请日 90.12.30

[71] 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区中关村

[72] 发明人 姚瑞刚 廖 华 翁诗甫

吴道光 许振华 徐端夫

徐光亮 蒋 明 施 涌

[74] 专利代理机构 北京大学专利事务所

代理人 周 政

D1

说明书页数: 6

附图页数: 3

[54] 发明名称 一种稀土荧光复合物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及一种稀土荧光复合物及其用途。该复合物至少包括铈的 β 二酮络合物、磷化合物及高聚物。在紫外光或日光照射下,可发出红色荧光,发光效率高,耐热、耐湿性能好。可广泛用于各种物体上,在涂覆、油漆、印刷、塑料、建筑、纤维织物、发光显示、特殊标志材料、美术领域都有用途。在光照射下可增加物体颜色的鲜艳度或改变原来的色彩。

<23>

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种含铕络合物的荧光复合物, 其特征在于, 该复合物至少包括:

1、通式 (I) 的铕 4 配体络合物;

2、通式 (I)、(II)、(IV)、(V)、(VI)、(VII) 的有机磷化合物或它们的混合物;

3、透明高聚物;

上述 3 与 2 和 1 项中的化合物重量比为:

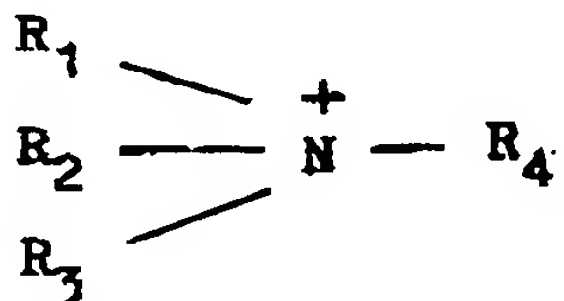
100: (0.01-2): (0.02-20), 该复合物在日光、波长 200—400nm 紫外光或紫外激光的照射下, 可产生红色荧光,



(I)

式中 2 代表:

(1) 通式如下的有机胺阳离子:



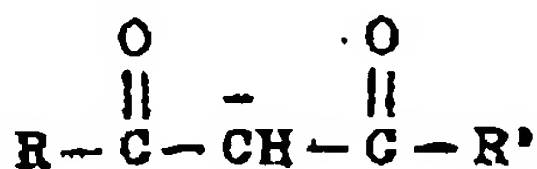
式中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 可以相同, 也可以不相同, 它们各自可以是 C_1 — C_{12} 的烷基或氢, 或者它们之间的任意两个之间相连形成单环胺类;

(2) 芳香胺类或含氮的杂环胺类化合物与氢离子形成的阳离子;

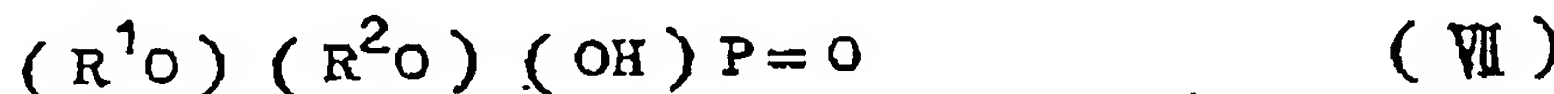
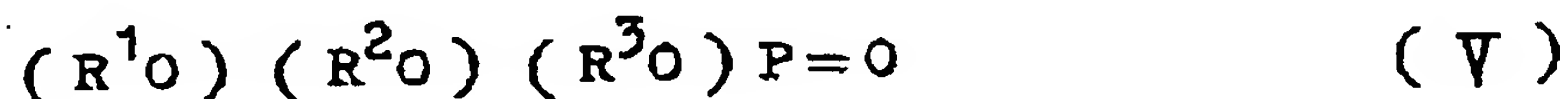
(3) 碱金属: 钠、钾阳离子;

式中 L 代表:

通式如下的 β 二酮负离子:



式中的R和R'可以相同也可以不相同，它们各自可以是C₁-C₄的烷基，一元或多元氟取代的烷基，苯基、一元或多元取代的苯基，呋喃基或噻吩基或一元或者多元取代的呋喃基或噻吩基。



式中 R¹、R²、R³ 可以相同也可以不相同，它们各自可以是C₁-C₁₂的烷基、苯基、一元或多元取代苯基。

2. 按照权利要求1的复合物，其特征在于，所述的：

1、通式(I)中的Z为吡啶与氢离子形成的阳离子，L为三氟甲基噻吩-2基β二酮负离子；

2、有机磷化合物为如通式(II)的氧化三正辛基磷；

3、透明高聚物为聚甲基丙烯酸甲酯；

3与2和1项中的化合物重量比为：

$$(100) : (0.1-1) : (0.1-10),$$

最好在波长300—400nm的紫外光或紫外激光照射下，可产生强红色荧光。

3. 按照权利要求1或2的复合物，其特征在于，所述的通式(I)中的Z为三正辛胺与氢离子形成的阳离子，所述的有机磷化合物为氧化三苯基磷。

4. 按照权利要求1、2或3的复合物，其特征在于，所述的透明高聚物为：聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯、聚氨酯、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯的共

聚物、聚乙烯醇缩醛或环氧树脂、石油树脂、异丙橡胶，共聚改性的高聚物和具有配位活性的共聚物，纤维素衍生物。

5. 权利要求 1、2、3 和 4 所述复合物的用途，其特征在于，将所述的复合物溶于适当的有机溶剂中：

1、用任何方法和方式使该溶液附着在任何物体上，干燥后得厚度可适当控制的与附着方式一致的荧光薄膜，在波长 200—400nm 最好在 300—400nm 的紫外光或激光照射下，显红色荧光或因物体的底色与红色荧光协调产生变色效果，形成鲜红、绿或橙色荧光，或者，

2、将上述溶液与其他非水流动态物质混合，用于涂复、油漆、塑料、纤维织物、印刷业或美术领域，如 1 所述经紫外光照射显红色或变色效果的荧光；

3、将上述溶液与粉末状固体或固体微粒混匀，除去溶剂，形成粉末状或微粒复合荧光材料，可用于建筑业的室内外装饰或塑料制品中；

4、将所述荧光复合物制成固体粉末使用或加到固体或半流动性材料中使用，如用于发光显示或特殊标志材料；

所述的适当有机溶剂包括：芳烃、烷烃、卤代烷烃、酯类、醇类化合物或四氢呋喃或者他们的混合物。

说 明 书

一种稀土荧光复合物及其用途

本发明涉及一种含有铕的 β 二酮四配体络合物的荧光复合物及其用途。

某些稀土络合物具有独特的荧光特性，可开发成为光能转换或发光材料。例如可用于制成光能转换器件和涂料等，而且在光学显示、印刷、特殊标志、纺织、装璜等许多领域内有着广泛的应用前景。

近些年来对稀土荧光材料的研究报导和专利申请逐渐增多，但它们的共同不足之处是，光能转化效率低，不易在分子介质中均匀分散，稳定性较差，故难找到合适的用途。比较起来某些稀土元素的 β 二酮络合物比其羧酸盐络合物对300—400nm的紫外光有较强的吸收，荧光转化率也较高，在分子介质中相对容易分散成均匀透明的荧光材料。

稀土元素铕的 β 二酮络合物是较好的可发射红色荧光的物质，其所以有良好的发射红色荧光特性是因为在紫外光的照射下其配位体 β 二酮受紫外光的激发（激发光谱最强峰位于360—380nm），可将能量传递给Eu(III)离子，受配体微扰的Eu(III)，即发生 5D_0 — 7F_2 的跃迁，而发出波长近610nm的红色荧光。该荧光谱带的强度取决于Eu原子周围的配位体结构。当不同的配位基团引入到发光中心Eu(III)的周围，改变了铕的配位环境，并引起邻近电场对称性的变化，这种变化直接影响荧光强度。

三井和川崎的公开专利申请（日本公开特许公报（A），昭63-150358, 1988）公开了含铕的 β 二酮与铕或钐形成的三配体络合物与磷氧化物形成的荧光涂料组合物。诹摩启辅等的公开专利申请（日本

公开特许公报(A), 昭63-191884, 1988)公开了用铕与含氟 β 二酮形成的四配体络合物制成荧光树脂组合物。但二者的发光效率皆不够强。

本发明的任务是克服上述不足和获得可实际应用的荧光材料。本发明的发明人发现, 将铕(Eu^{3+})制备成 β 二酮的 ZEuL_4 型络合物, 再加入有机磷化合物, 并把它们分散到适当的高聚物或具有配位能力的共聚物中, 可制成发光效率更高、耐热、耐湿性好的透明荧光材料。

本发明的复合物至少包括:

- 1、通式(I)的铕四配体络合物;
- 2、通式(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)或(Ⅶ)的有机磷化合物或它们的混合物;
- 3、透明高聚物;

上述3与2和1项中的化合物重量比为:

(100):(0.01-2):(0.02-20), 该复合物在日光波长200—400nm紫外光或紫外激光的照射下, 可产生红色荧光。

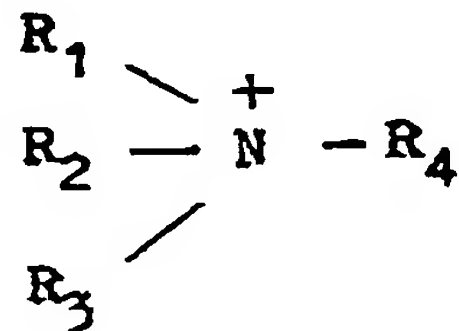
铕的四配体络合物的通式如下:



(I)

式中Z代表:

- 1、通式如下的有机胺阳离子,



式中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 可以相同, 也可以不相同, 它们各自可以是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的烷基或氢原子, 或者它们之间的任意两个之间相连形成单环胺类。

2. 芳香胺类或含氮的杂环胺类化合物与氢离子形成的阳离子,

3. 碱金属阳离子如钠、钾阳离子,

式中L代表:

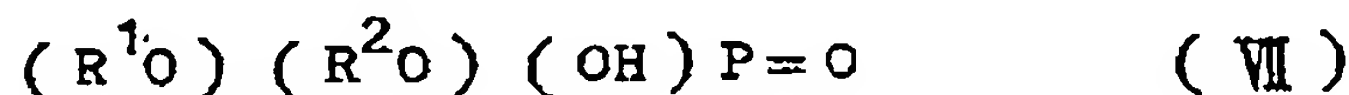
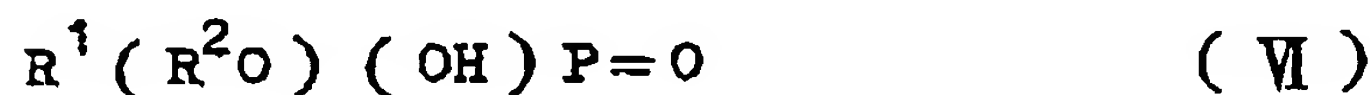
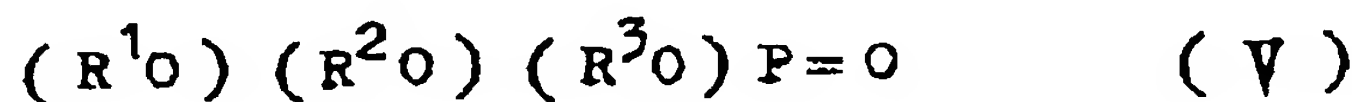
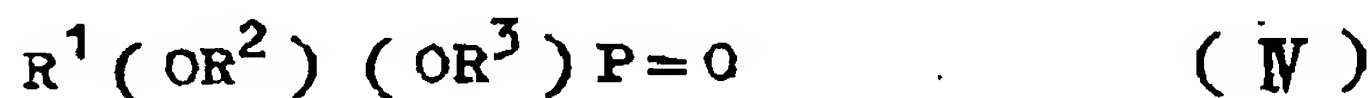
通式如下的 β 二酮负离子



式中的R和R'可以相同,也可以不相同,它们各自可以是 C_1-C_4 的烷基,一元或多元氟取代的 C_1-C_4 的烷基、苯基,一元或多元取代的苯基、呋喃基和噻吩基,或者一元或多元取代的呋喃基,一元或多元取代的噻吩基。

上述有机磷化物包括:

磷氧化物,如通式(I), 磷酸酯类,如通式(II)、(IV), 磷酸酯,如通式(V), 酸性磷酸酯和酸性磷酸酯,分别如通式(VI)和(VII):



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 可以相同,也可以不相同,它们各自可以是 C_1-C_{12} 的烷基、苯基或一元或者多元取代的苯基。

所述的透明高聚物包括:聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚丙烯酸甲酯、聚酯酸乙烯酯、聚氨酯、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯的

共聚物、聚乙烯醇缩醛或环氧树脂、石油树脂、异丙橡胶、共聚改性的高聚物和具有配位活性的共聚物，纤维素衍生物。

本发明的荧光复合物具有更高的发光效率（见图 1、2、3），且其耐热、耐湿性皆较好，呈透明状。在200—400nm最好在350—360nm的紫外光或紫外激光或者在日光的照射下，产生波长近610nm的红色荧光。如果将该复合物涂布在有色的物体上，还会产生变色现象，例如底色为白的，经紫外光照射则呈鲜红色，绿的底色经紫外光照射则呈橙黄色，可提高对比度和分辨率，如果涂在黑色的物体上，在紫外光照射下产生大红色。这种变色现象也使本发明的荧光复合物有更广的应用范围。由本发明荧光复合物形成的薄膜，其中含销量4ppm时，用普通紫外灯照射即会显红色荧光。

本发明复合物中的化合物可用已知的合成方法制得，或者用规格合适的市售商品，然后按上述的适当比例配制，即可获得合用的荧光复合物，将之溶于合适的溶剂或其混合物中，即可进行一系列的应用。适当的有机溶剂包括：芳烃烷烃、卤代烷烃、酯类、酮类、醇类化合物或四氢呋喃。

将所述荧光复合物在有机溶剂中溶解成透明溶液后，采用任何方法和形式使之附着在任何物体上，干燥后得厚度可适当控制的与附着形式一致的薄膜。载有该薄膜的物体在200—400nm最好在350—360nm的紫外光或紫外激光照射下，显出红色荧光或者因前述的变色现象而产生其他颜色的荧光。该荧光复合物溶液还可以与非水流动物质混合，用于涂复、油漆、印刷、塑料、纤维织物或美术领域，或者将之与粉末状的固体或固体微粒混合均匀后，除去溶剂，得粉末状固体或微粒复合荧光材料，用于建筑业的室内外装饰，或塑料制品中。或者将所述的荧光复合物制成固体粉末使用或加到固体或半流动性材料中使用，如用于发光显示或作特殊标志材料等。不论用

什么方法或什么形式使用，在所述波长的紫外光或紫外激光照射下，皆可发出荧光，因此本发明的荧光复合物有非常广泛的应用前景，实际上是将紫外光转化为可见光，故可广泛地用于光能转换。

为了更清楚地说明本发明，列举以下实施例，但这对本发明的范围并无任何限制。

实施例 1

将3克聚甲基丙烯酸甲酯溶于100毫升甲苯中，称之为溶液A。将通式(I)中的Z为吡啶与氢离子形成的阳离子，L为三氟甲基噻吩-2基β二酮的荧光化合物溶于甲苯配成0.001摩尔的溶液，称之为溶液B。再将0.25毫克氧化三辛基膦溶于25毫升甲苯中，称之为溶液C。

取溶液A 10 毫升，溶液B 0.53毫升，溶液C 0.12毫升，在一容器中混匀，将之涂于无色玻璃片上，干燥后即得一厚度为10—50 μm 的透明无色荧光薄膜，其在波长300—400nm紫外光照射下显红色。

实施例 2

将例1中通式(I)中的Z代之以三辛胺与氢离子形成的阳离子，如例1配成甲苯溶液B，将此溶液如例1，与其溶液A和C混合，形成荧光复合物溶液。将该溶液涂于白的织物上，干后用波长350—360nm的紫外光照射，显鲜艳的红色。

实施例 3

取3克甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯的共聚物溶于100毫升甲苯中，取10毫升该溶液于其中加入例1的溶液B 2毫升及0.12毫升的3毫克氧化三苯基膦溶于25毫升甲苯中的溶液，混匀后除去溶剂得固体荧光复合物。

实施例 4

将实施例1的荧光复合物溶液涂于彩色画面上，干燥后得一在日光下与原来无异的画面，用波长200—400nm的紫外光照射，即可看到

变色的图画，原来的红色变为鲜红，黄色变为橙红等。

实施例 5

用实例 1 的荧光复合物溶液在白纸上或无色玻璃上绘制一幅图画，干燥后在日光下和白纸与普通玻璃无异。在 200—400nm 紫外光照射下，即可见到红色图画。

若将荧光复合物中的络合物浓度加大，如 15% 在该溶液干燥后，于日光下也可见到淡红色图画。

附图说明：

图 1 EuL_3/PMMA 与 $\text{PyEuL}_4/\text{PMMA}$ 薄膜发射光谱强度的比较

Eu 为三价铕的阳离子，

L 为三氟甲基噻吩-2 基， β 二酮负离子，

Py 为吡啶与氢离子形成的阳离子，

PMMA 为聚甲基丙烯酸甲酯，

—— 为 PyEuL_4 ，

..... 为 EuL_3 ，

紫外光波长 350nm，薄膜含铕量 0.18%。

图 2 $\text{PyEuL}_4/\text{PMMA}$ 薄膜的发射光谱，

紫外光波长 350nm，

上部为加入 0.4% 的氧化三正辛基膦的峰，

下部是未加氧化膦的峰。

图 3 EuL_3/PMMA 薄膜的发射光谱

紫外光波长 350nm，

上部为加入 0.5% 氧化三正辛基膦的峰，

下部为未加氧化膦的峰。

说明书附图

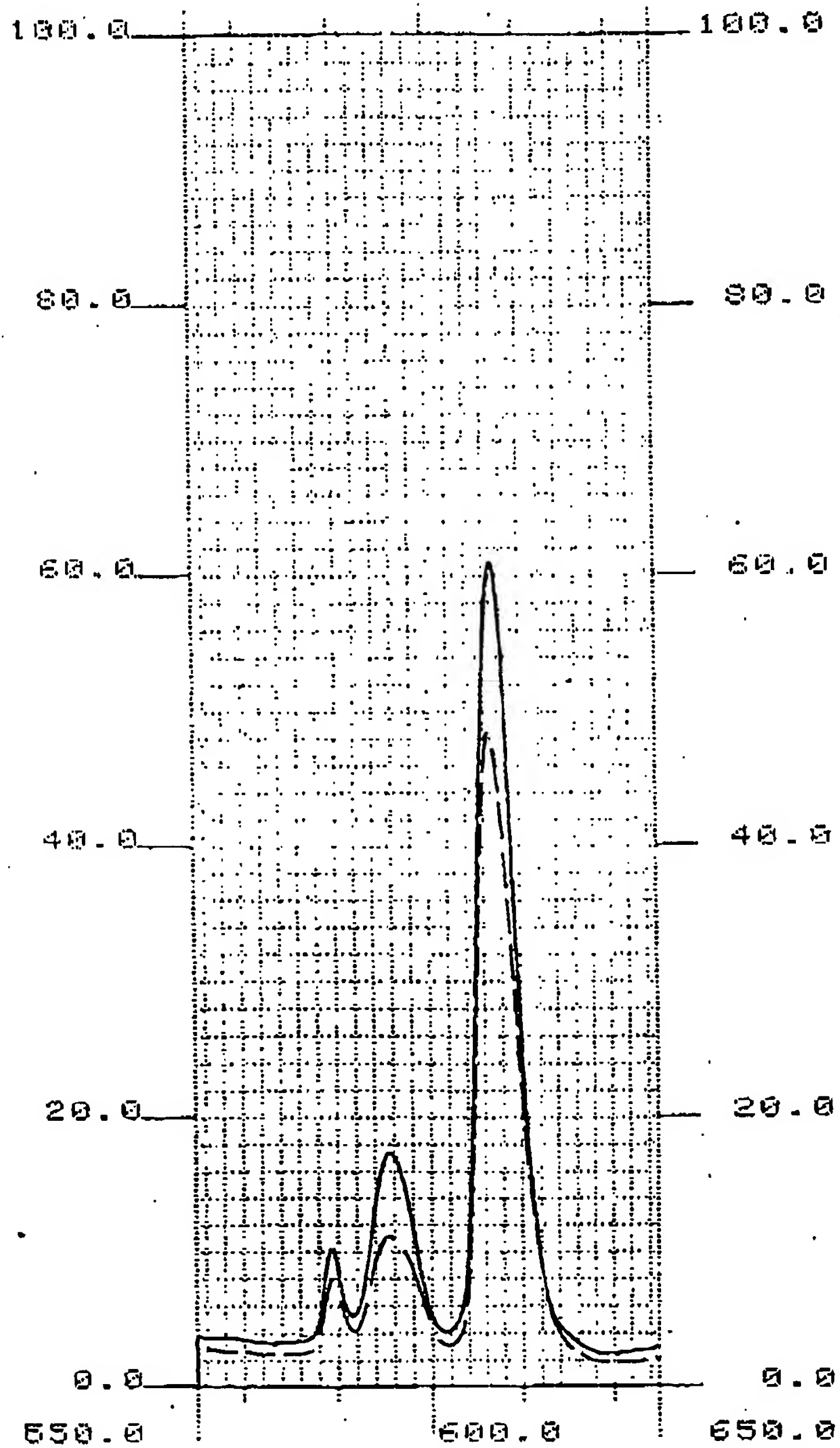


图 1

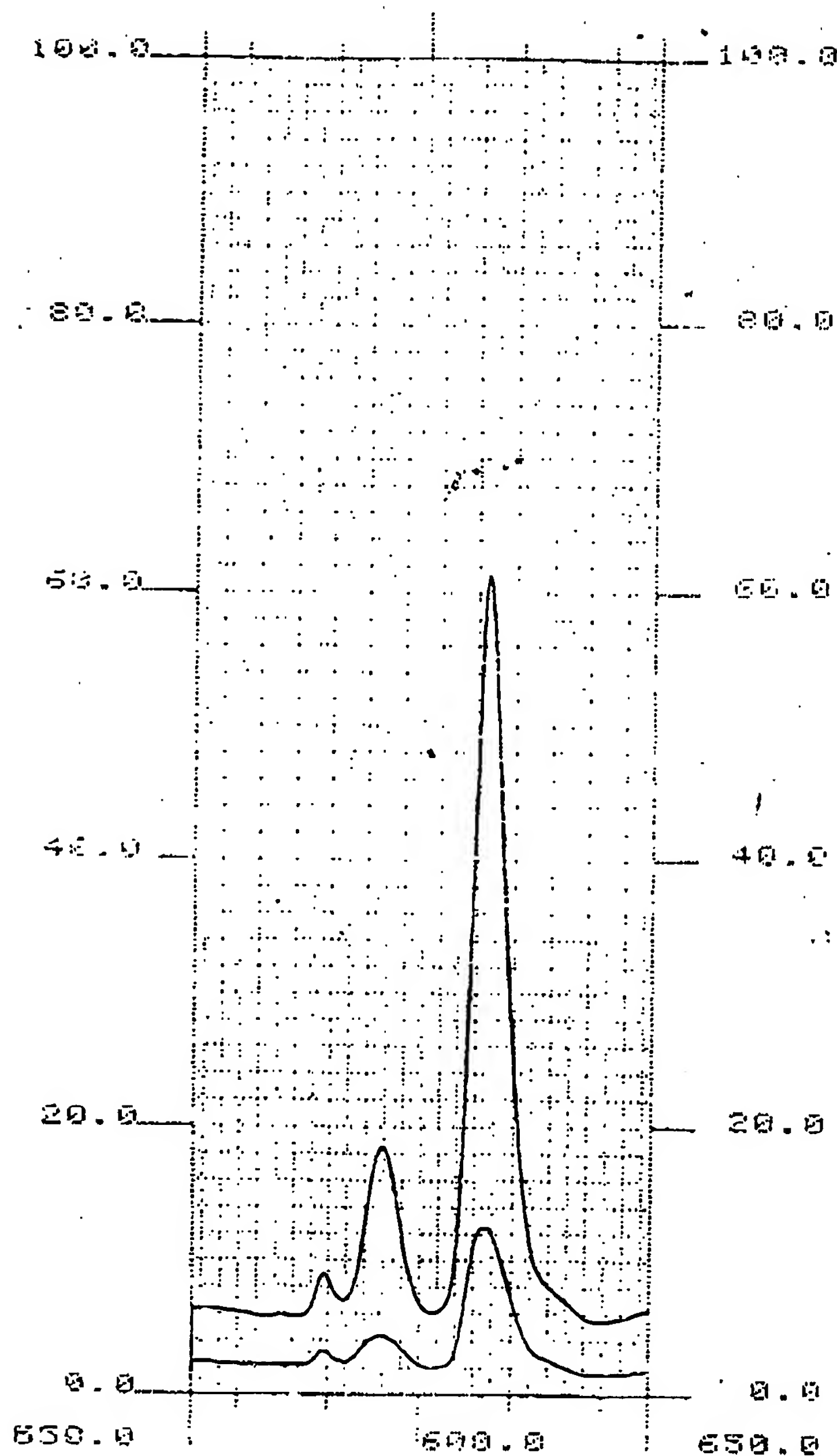


图 2

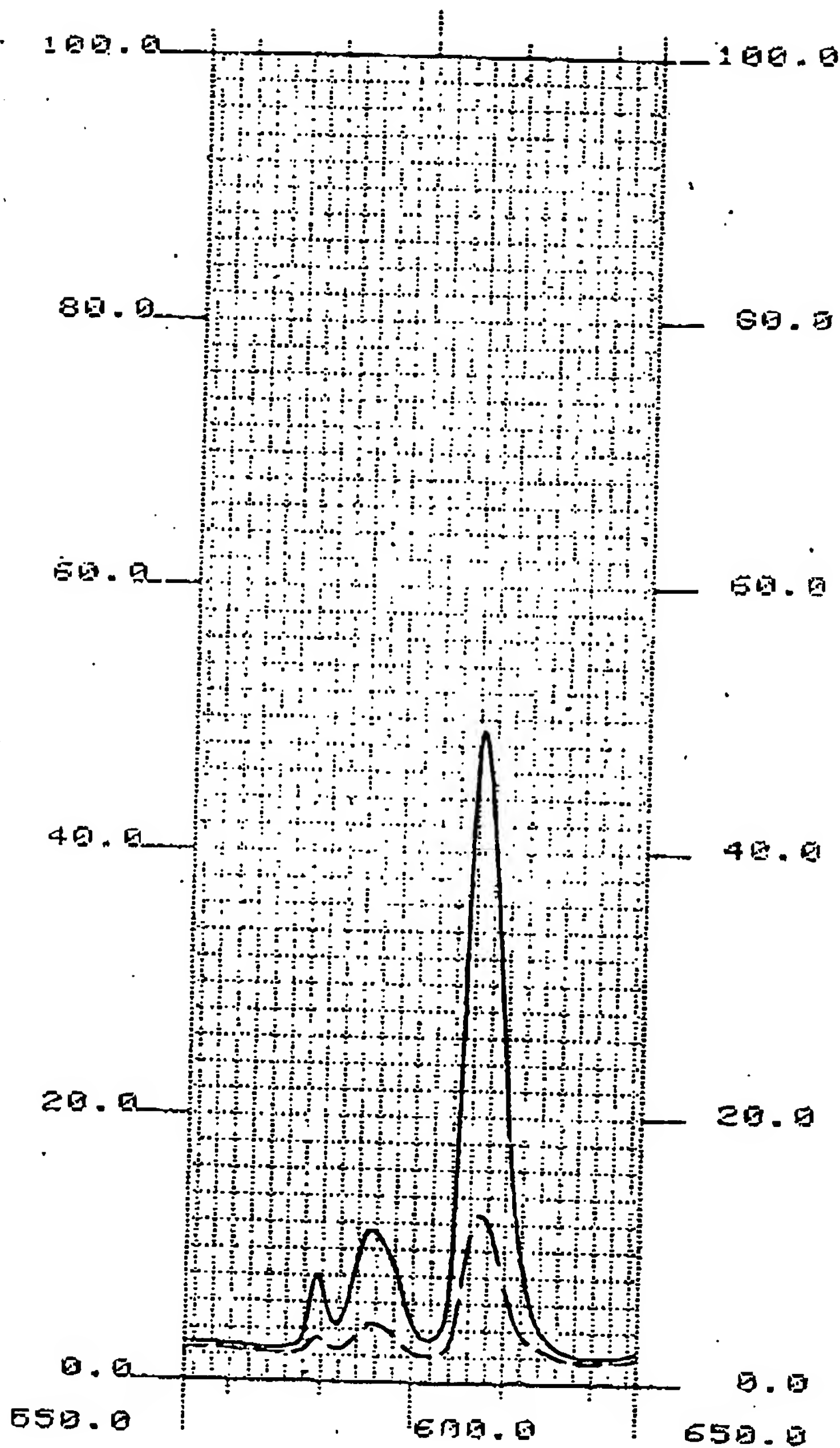


图 3